



IFW

Docket No.: 21581-00320-US
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Takashi Tomita et al.

Application No.: 10/820,798

Confirmation No.: 8709

Filed: April 9, 2004

Art Unit: 1755

For: POLYCARBOXYLIC ACID CEMENT
DISPERSANT AND METHOD FOR
PRODUCING CONCRETE SECONDARY
PRODUCT

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-106890	April 10, 2003
Japan	2003-110740	April 15, 2003

Application No.: 10/820,798

Docket No.: 21581-00320-US

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign applications are filed herewith.

Dated: 6-24-07

Respectfully submitted,

By 

Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

1990 M Street, N.W., Suite 800

Washington, DC 20036-3425

(202) 331-7111

(202) 293-6229 (Fax)

Attorney for Applicants

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 5 日
Date of Application:

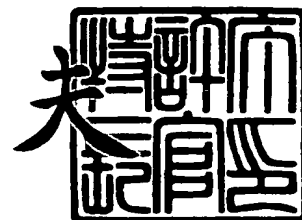
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 0 7 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 0 7 4 0]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 2 5 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 K9188

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/04

【発明の名称】 コンクリート二次製品の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 富田 高史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 川上 宏克

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 巖瀬 弘子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100112025

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033891

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】 要

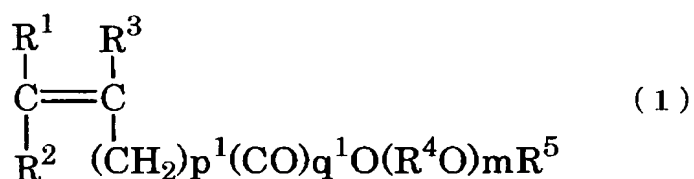
【書類名】 明細書

【発明の名称】 コンクリート二次製品の製造方法

【特許請求の範囲】

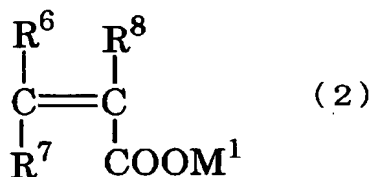
【請求項 1】 下記一般式 (1) ;

【化 1】



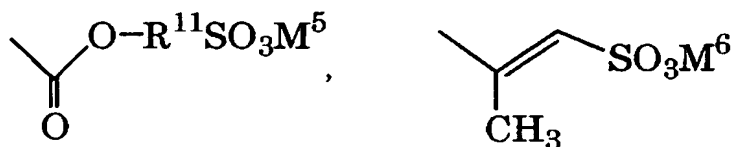
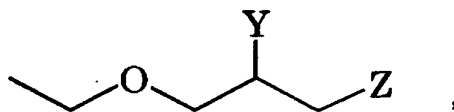
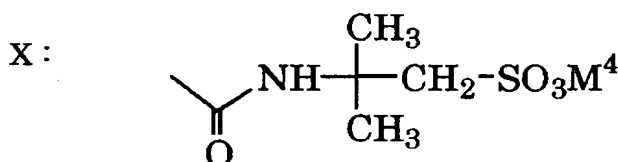
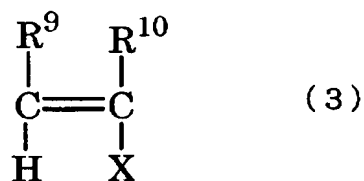
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 p^1 は、0～2 の数を表す。 q^1 は、0 又は 1 の数を表す。 R^4O は、同一若しくは異なって、炭素数 2～18 のオキシアルキレン基を表す。 m は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、2 以上 300 以下の数である。 R^5 は、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を表す。) で表される単量体 (I) と、下記一般式 (2) ;

【化 2】



(式中、 R^6 及び R^7 は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基又は $-\text{COOM}^2$ を表す。ただし R^6 及び R^7 は、同時に $-\text{COOM}^2$ を表さない。 R^8 は、水素原子、メチル基又は $-\text{CH}_2\text{COOM}^3$ を表す。 R^8 が $-\text{CH}_2\text{COOM}^3$ の場合、 R^6 及び R^7 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 M^1 、 M^2 及び M^3 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。) で表される単量体 (II) と、下記一般式 (3) ;

【化3】



(式中、 R^9 及び R^{10} は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 Y 及び Z は、水酸基又は $-\text{SO}_3\text{M}^7$ を表し、 Y が水酸基である場合、 Z は、 $-\text{SO}_3\text{M}^7$ を表し、 Y が $-\text{SO}_3\text{M}^7$ である場合、 Z は、水酸基を表す。 R^{11} は、炭素数 2～4 のアルキレン基を表す。 M^4 、 M^5 、 M^6 及び M^7 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。) で表される単量体 (III) とを含有する単量体成分を用いて導かれた共重合体であって、

全単量体成分にしめる該単量体 (III) の質量割合が 0.1 質量%以上 35 質量%以下である共重合体を使用する

ことを特徴とするコンクリート二次製品の製造方法。

【請求項 2】 30℃以上の温度条件下で養生させる工程を含む

ことを特徴とする請求項 1 に記載のコンクリート二次製品の製造方法。

【請求項 3】 型枠の周囲を断熱材で覆って養生させる工程を含む

ことを特徴とする請求項 1 に記載のコンクリート二次製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、コンクリート二次製品の製造方法に関する。より詳しくは、工場において型枠にコンクリートを流し込んで作られるコンクリート二次製品の製造方法に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に、粗骨材である小石を混合し、分散剤により流動性を向上させたコンクリートは、各種構造材等に大量に使用されている。このようなコンクリートにおいて、コンクリート二次製品（プレキャスト）の需要が欧米を中心に増してきている。コンクリート二次製品は、工場において型枠にコンクリートを流し込んで作られる。そして作られたコンクリート部材を現場に運び、組み立てることになる。このようなコンクリート二次製品の製造方法においては、工場内での生産性を高める目的から、早期に型枠から脱型することが求められており、通常分散剤では、硬化遅延の度合いが大きく、脱型させるまでの時間が長く必要である。一般的に工場内では蒸気養生が行われているが、このような場合においても、型枠の回転が増し、生産性を向上することが求められている。蒸気養生の標準的な処理操作は以下の通りである。すなわち、コンクリートを型枠に打設して締め固めた後、前養生として常温で2～4時間程度放置する。引き続き、蒸気の通気を開始し、15～20℃/時間（一般に20℃/時間以下）の昇温温度で昇温する。通常は50～80℃程度の養生温度に達した後に、その温度を2～4時間維持して等温養生を行った後、蒸気の通気を止め、自然放冷による徐冷期間を経て、養生が終了する。この徐冷期間中に型枠を脱型し、次の製造サイクルに型枠を転用する。

また、型枠の回転を増すための蒸気養生以外の方法として、型枠の周囲を断熱材で覆う等の手段を講じることもある。これは、セメントの自己水和熱を利用して、系の温度を速やかに上昇させることで脱型までの時間を短縮させることができ

る。

【0003】

また昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。更に、モルタルやコンクリートは、経時的にセメントと水との水和反応が進行して硬化するため、スランプロス、すなわち水添加後の時間経過と共に流動性が低下する現象が避けられないのが一般的である。したがって、セメントの分散性を確保することができるとともに、コンクリート二次製品の製造に好適な分散剤が求められている。

【0004】

従来のスルホン酸系モノマーを用いたセメント分散剤としては、以下の先行技術文献が挙げられる。すなわちスルホン酸系単量体を必須成分として用いたセメント分散剤に関し、実施例として、2-スルホエチルアクリレートナトリウム、アクリル酸ナトリウム、及び、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数10個）の共重合体を用いたセメント分散剤が開示されている（例えば、特許文献1。）。しかしながら、このセメント分散剤においては、スランプロス防止性能を高めて、安定した作業性を確保することを目的とし、2-スルホエチルアクリレートナトリウムの含有量が多い共重合体を用いられていた。したがって、スルホン酸基含有単量体の構造や含有量の点において、工場での生産性を高めるために、分散性や早期強度を向上し、例えば、コンクリート二次製品の製造に好適に用いることができるようにするための工夫の余地があった。

【0005】

またポリオキシアルキレン鎖をもつビニル化合物とスルホン酸基を持つビニル化合物との共重合体を用いたセメント分散剤に関し、実施例において、スルホン酸基を持つビニル化合物、（メタ）アクリル酸ナトリウム、及び、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート（エチレンオキサイド付加モル数＝4～23）の共重合体を用いたセメント分散剤が開示されている（例えば、特許文献2。）。しかしながら、このセメント分散剤は、共重合体中にスルホン酸含

有量が多いことから、分散性や早期強度をより向上し、例えば、コンクリート二次製品の製造に使用した場合に、早期に脱型して型枠の回転を増すようにするための工夫の余地があった。

【0 0 0 6】

更に高鎖長のオキシアルキレン基と特定の単量体を含むビニル共重合体を用いたセメント分散剤に関し、実施例として、スルホン酸基を有する単量体、(メタ)アクリル酸、及び、片末端低級アルキルポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物(エチレンオキサイド付加モル数=23~350)の共重合体を用いたセメント分散剤が開示されている(例えば、特許文献3。)。しかしながら、このセメント分散剤は、コンクリートの低粘性化により、作業性の改善を目的とするものである。したがって、工場での生産性を高めるために、硬化遅延を改善し、早期強度をより向上させることにより、例えば、好適にコンクリート二次製品に使用できるようにするための工夫の余地があった。

【0 0 0 7】

【特許文献1】

特開昭62-119147号公報(第1項、第5項)

【特許文献2】

特開平7-172891号公報(第1項、第6~9項)

【特許文献3】

特開平11-79811号公報(第1項、第7~8項)

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い分散性を発揮することが可能であり、しかも、早期に脱型することにより、型枠の回転が増し、生産性を向上することができるコンクリート二次製品を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、コンクリート二次製品を製造する方法について種々検討したとこ

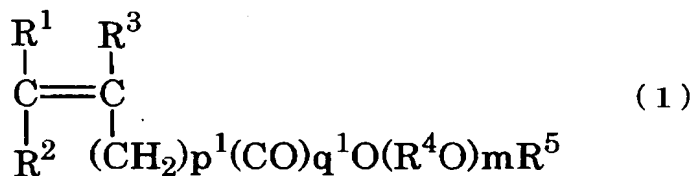
ろ、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体、不飽和カルボン酸系単量体及びスルホン酸基含有単量体等を用いて導かれた共重合体を分散剤として使用すると、高い分散性を発揮するコンクリート二次製品を製造することができることに着目し、更に、これらの単量体の構造を特定したうえで、スルホン酸基含有単量体の全単量体にしめる質量割合を0.1質量%以上35質量%以下とすると、コンクリート二次製品の早期強度が向上する、すなわち硬化遅延の度合いが少なくなることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明を完成したものである。上記質量割合が35質量%を超えると、十分な減水性、分散性を得ることができなくなることに起因して、共重合体のセメント組成物に対する添加量を増加させる必要が生じることとなる。この場合には、セメント粒子に付着する共重合体の量が多くなり、セメント粒子の水和反応が抑制されて、早期強度が十分に向上しないこととなる。また、上記質量割合が0.1質量%未満であっても、早期強度を十分に向上することができなくなる。したがって、上記共重合体を形成する全単量体にしめるスルホン酸基含有単量体の質量割合を、0.1質量%以上35質量%以下とすることにより、セメント粒子が適度に水和しやすくなり、早期に脱型することが可能となるため、型枠の回転が増し、生産性を向上することができるコンクリート二次製品を製造することができることとなる。

【0010】

すなわち本発明は、下記一般式(1)；

【0011】

【化4】



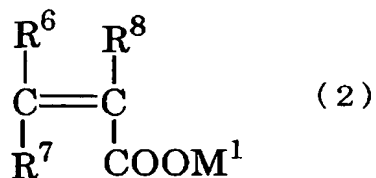
【0012】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 p^1 は、0～2の数を表す。 q^1 は、0又は1の数を表す。 R^4O は、

同一若しくは異なって、炭素数 2 ～ 18 のオキシアルキレン基を表す。m は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、2 以上 300 以下の数である。R⁵ は、水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す。) で表される単量体 (I) と、下記一般式 (2) ;

【0013】

【化 5】

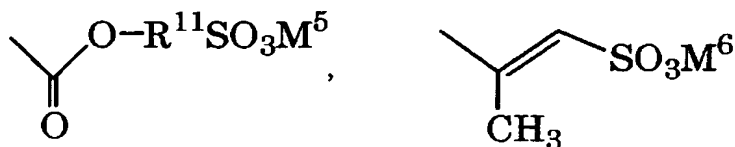
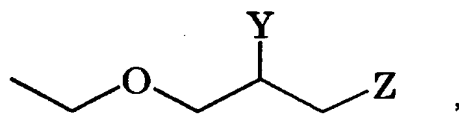
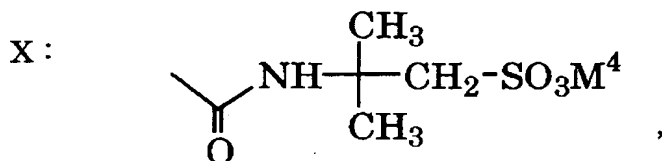
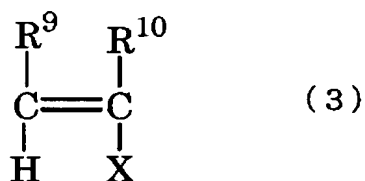


【0014】

(式中、R⁶ 及び R⁷ は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基又は -COOM² を表す。ただし R⁶ 及び R⁷ は、同時に -COOM² を表さない。R⁸ は、水素原子、メチル基又は -CH₂COOM³ を表す。R⁸ が -CH₂COOM³ の場合、R⁶ 及び R⁷ は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。M¹、M² 及び M³ は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。) で表される単量体 (II) と、下記一般式 (3) ;

【0015】

【化 6】



【0016】

(式中、 R^9 及び R^{10} は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 Y 及び Z は、水酸基又は $-\text{SO}_3\text{M}^7$ を表し、 Y が水酸基である場合、 Z は、 $-\text{SO}_3\text{M}^7$ を表し、 Y が $-\text{SO}_3\text{M}^7$ である場合、 Z は、水酸基を表す。 R^{11} は、炭素数 2～4 のアルキレン基を表す。 M^4 、 M^5 、 M^6 及び M^7 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。) で表される単量体 (III) とを含有する単量体成分を用いて導かれた共重合体であって、全単量体成分に占める該単量体 (III) の質量割合が 0.1 質量%以上 35 質量%以下である共重合体を使用するコンクリート二次製品の製造方法である。

以下に、本発明を詳述する。

【0017】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法に使用される共重合体は、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体として一般式 (1) で表される上記単量体 (I)

と、不飽和カルボン酸系単量体として一般式(2)で表される上記単量体(II)と、スルホン酸基含有単量体として一般式(3)で表される上記単量体(III)とを含有する単量体成分を用いて導かれたものである。また、上記単量体成分は、更に必要により、上記単量体(I)、(II)及び(III)以外の共重合可能な他の単量体(IV)を含んでもよい。

本発明においては、全単量体成分にしめる上記単量体(III)の質量割合は、0.1質量%以上35質量%以下である。すなわち共重合体を構成する全単量体の合計を100質量%とすると、上記単量体(III)の質量割合は、0.1質量%以上35質量%以下となる。好ましくは、20質量%以下であり、より好ましくは、10質量%以下であり、更に好ましくは、5質量%以下である。また、好ましくは、0.2質量%以上であり、より好ましくは、0.5質量%以上であり、更に好ましくは、1質量%以上である。なお、上記単量体(IV)として、単量体(III)以外のスルホン酸基含有単量体を含む場合には、全単量体成分にしめる全てのスルホン酸基含有単量体の質量割合が上記範囲内であることが好ましい。また全単量体成分にしめる上記単量体(III)以外の単量体成分の好ましい質量割合としては、上記単量体(I)は、98~40質量%であり、上記単量体(II)は、1~50質量%であり、上記単量体(IV)は、0~10質量%である。

【0018】

本発明における単量体(I)を与える上記一般式(1)において、 p^1 が0である場合は、炭素原子と $-(CO)-q^1-$ とが直接結合していることを表し、 p^1 が1又は2である場合は、炭素数1~2の二価のアルキレン基を表す。好ましくは、 p^1 が0の場合である。また、 q^1 が0である場合は、上記単量体(I)は不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物であり、 q^1 が1である場合は、上記単量体(I)はポリアルキレングリコールエステル系単量体である。

【0019】

上記一般式(1)における R^4O で表されるオキシアルキレン基の炭素数としては、2~18が適当であるが、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については

、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。最も好ましくは、オキシアルキレン基がすべてオキシエチレン基で構成されることである。

【0020】

上記R⁴Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であるmとしては、2以上300以下であることが適当である。オキシアルキレン基の平均付加モル数が2未満であると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。一方、平均付加モル数が300を超えると、共重合反応性が充分とはならないおそれがある。好ましくは、5以上であり、また、200以下である。より好ましくは、10以上であり、また、150以下であり、更に好ましくは、20以上であり、また、100以下である。なお、上記平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

【0021】

上記一般式(1)における末端基R⁵は、炭素数が30を超えると、良好な分散性を得ることができなくなるおそれがある。R⁵の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1～30の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数10以下、更に好ましくは、炭素数3以下、特に好ましくは、炭素数2以下の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0022】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、不飽和基を有するアルコールにポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物であればよく、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、(メタ)アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド

付加物、イソプレンアルコール（3-メチル-3-ブテン-1-オール）アルキレンオキシド付加物、3-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-3-ブテン-2-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物が好適である。

【0023】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-2-プロペニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-3-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（1, 1-ジメチル-2-プロペニル）エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（2-メチル-2-ブ

ロペニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテルが好適である。

【0024】

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する単量体であればよく、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が好適であり、中でも、(アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステルが好適である。

【0025】

上記 (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1~30の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数3~30の脂環族アルコール類、(メタ) アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の炭素数3~30の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数2~18のアルキレンオキシド基を1~300モル付加したアルコキシポリアルキレングリコール類、特にエチレンオキシドが主体であるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸とのエステル化物が好適である。なお、この場合、「主体」とは、エチレンオキシドが単量体中に2種以上存在するときに、全アルキレンオキシドの存在数において、大半であるものであることを意味する。

【0026】

上記エステル化物としては、以下に示す (アルコキシ) ポリエチレングリコール (ポリ) (炭素数2~4のアルキレングリコール) (メタ) アクリル酸エステル類等が好適である。

メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0027】

ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキ

ソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【0028】

ヘプトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ノナノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【0029】

デカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、デカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、デカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、デカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ウンデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ウンデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

ト、ドデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0030】

トリデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0031】

ヘキサデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メ

タ) アクリレート、ヘプタデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクタデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【0032】

ノナデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノナデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【0033】

上記（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルとしては、上記化合物の他にも、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレートが好適である。

【0034】

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルの他にも、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノマレイン酸エステル、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールジマレイン酸エステルが好適である。このような単量体としては、以下のもの等が好適である。

【0035】

炭素数 1～22 個のアルコールや炭素数 1～22 のアミンに炭素数 2～4 のオキシアルキレンを付加（付加モル数は 2 以上 300 以下の数）させたアルキルポリアルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2～4 のグリコールを付加（付加モル数は 2 以上 300 以下の数）したポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコール

ジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類。

【0036】

本発明における単量体（II）を与える上記一般式（2）において、 M^1 、 M^2 及び M^3 における金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価金属原子が好適である。また、有機アンモニウムは、プロトン化した有機アミンであり、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルカノールアンモニウムや、トリエチルアンモニウムが好適である。更に、アンモニウムであってもよい。

【0037】

上記一般式（2）で表される単量体（II）としては、重合性不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを有する単量体であればよいが、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が好適である。

上記不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを1つずつ有する単量体であればよく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩が好適である。

【0038】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であり、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩等、又は、それらの無水物が好適である。

これらの中でも、セメント分散性能の向上の面から、（メタ）アクリル酸；その一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩を用いることがより好適である。

【0039】

上記単量体（II）としては、これらの他にも、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数1～22個のアルコールとのハーフエステル、不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22のアミンとのハーフアミド、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数2

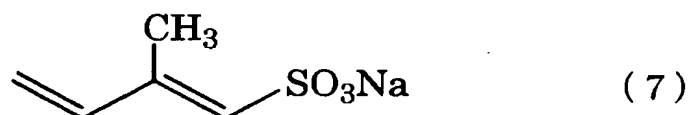
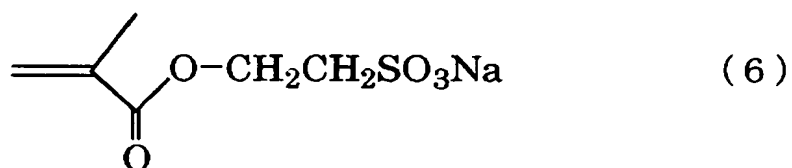
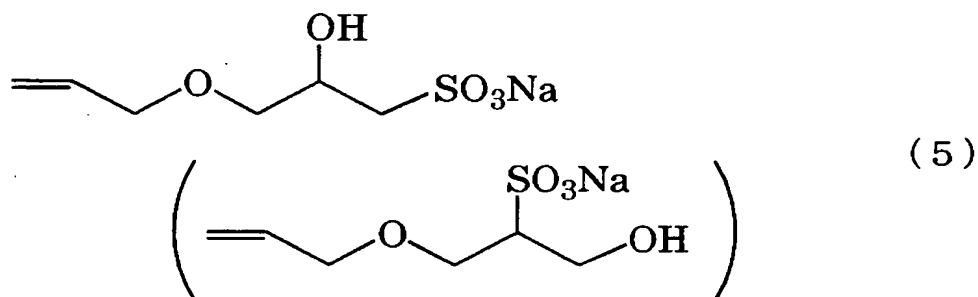
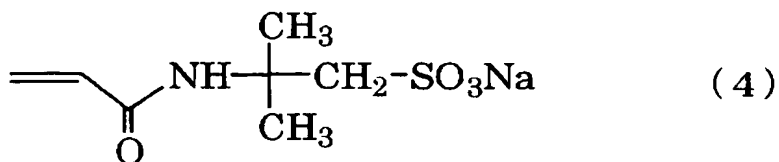
～4のグリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数2～4のグリコールとのハーフアミドが好適である。

【0040】

本発明において、上記一般式(3)で表される単量体(III)としては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はこれの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩；2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシスルホン酸又はこれの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩；スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホブチル(メタ)アクリレート、等のスルホアルキル(C₂～C₄)(メタ)アクリレート、又は、これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩；イソプレンスルホン酸又は一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩が挙げられる。また、塩としては一価金属塩が好ましい。なお、これらの単量体(III)のナトリウム塩は、それぞれ下記一般式(4)～(7)で表される。

【0041】

【化7】



【0042】

上記単量体 (I)、(II) 及び (III) 以外の共重合可能な他の単量体 (IV) としては、以下のものが好適である。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

スチレン、ブロマスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；
1, 3-ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のジエン類；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ラウリル等の(メタ) アクリル酸エステル類；ヘキセン、

ヘプテン、デセン等の α -オレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類。

【0043】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数1～22個のアルコールとのジエステル、上記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22のアミンとのジアミド、上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数2～4のグリコールとのジエステル。

【0044】

ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩。

【0045】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；アリルアルコール等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類。

【0046】

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチルエチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物類。

【0047】

上記共重合体の製造方法としては、重合開始剤を用いて上記単量体（I）、単量体（II）、単量体（III）及び必要により共重合可能な他の単量体（IV）を共重合することが好ましい。

上記共重合方法としては、例えば、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のパーオキサイドが好適である。また、促進剤として、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0048】

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。このような連鎖移動剤としては、公知のものを1種又は2種以上使用できるが、疎水性連鎖移動剤を用いることもできる。

上記疎水性連鎖移動剤とは、炭素数3以上の炭化水素基をもつチオール化合物又は25℃の水に対する溶解度が10%以下の化合物が好適であり、上述した連鎖移動剤や、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2

ーエチルヘキシルエステル、オクタン酸 2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、ブromoホルム、ブromotリクロロエタン等のハロゲン化物； α -メチルスチレンダイマー、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、ターピノーレン等の不飽和炭化水素化合物が好適である。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数 3 以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を含むことが好ましい。

【0049】

上記疎水性連鎖移動剤は、必要に応じて親水性連鎖移動剤 1 種又は 2 種と併用してもよい。このような親水性連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができ、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；2-アミノプロパン-1-オール等の 1 級アルコール；イソプロパノール等の 2 級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩が好適である。

【0050】

上記連鎖移動剤の反応容器への添加方法としては、滴下、分割投入等の連続投入方法を適用することができる。また、連鎖移動剤を単独で反応容器へ導入してもよく、単量体成分を構成するオキシアルキレン基を有する単量体、溶媒等とあらかじめ混同しておいてもよい。

【0051】

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行うことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベン

ゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体成分及び得られるポリカルボン酸系重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

【0052】

上記共重合方法において、単量体成分や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては、反応容器に単量体成分の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に単量体成分の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体成分を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が好適である。このような方法の中でも、得られる重合体の分子量分布を狭く（シャープに）することができ、セメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい。また、単量体成分の共重合性が向上して得られる重合体の保存安定性がより向上することから、共重合中の反応容器内の水の濃度を85%以下に維持して共重合反応を行うことが好ましい。より好ましくは、60%以下であり、更に好ましくは、50%以下である。

【0053】

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、共重合温度としては、通常0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは、40℃以上であり、更に好ましくは、50℃以上であり、特に好ましくは、60℃以上である。また、より好ましくは、120℃以下であり、更に好ましくは、100℃以下であり、特に好ましくは、85℃以下である。

上記共重合方法により得られる重合体は、そのままでも、本発明のコンクリート二次製品の製造方法に使用される共重合体として用いられるが、必要に応じて、

更に、アルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アンモニウムを用いることが好ましい。

【0054】

上記共重合方法においては、上記単量体（II）の中和率を0～60mol％として共重合を行うことが好ましい。上記単量体（II）の中和率は、単量体（II）の全モル数を100mol％としたときに、塩を形成している単量体（II）のmol％で表されることとなる。上記単量体（II）の中和率が60mol％を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、50mol％以下であり、更に好ましくは、40mol％以下、更に好ましくは、30mol％以下であり、特に好ましくは、20mol％以下であり、最も好ましくは、10mol％以下である。

【0055】

上記単量体（II）の中和率を0～60mol％として共重合を行う方法としては、全て酸型である上記単量体（II）、すなわち全ての上記単量体（II）において上記一般式（2）における M^1 が水素原子であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、上記単量体（II）をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するときに中和率を0～60mol％としたものを共重合に付することにより行う方法が好適である。

【0056】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法に使用される共重合体は、上述したように単量体成分を共重合してなるが、該共重合体の好ましい分子量範囲としては、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（ M_w ）が3000～50000である。重量平均分子量が3000未満では、分散剤の減水性において充分とはならないおそれがあり、また、50000を超える分子量では、分散剤の減水性及び流動性において充分とはならないおそれがある。より好ましくは、4000～300000、更に好ましくは、5000～100000であり、最も好

ましくは、15000～60000である。なお、本明細書中、重合体の重量平均分子量は、下記GPC測定条件により測定される値である。

【0057】

GPC分子量測定条件

使用カラム：東ソー社製TSK guard column SWXL+TSK gel 1 G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に、酢酸でpH6.0に調整した溶離液溶液を用いる。

打込み量：0.5%溶離液溶液100 μ L

溶離液流速：0.8mL/min

カラム温度：40℃

標準物質：ポリエチレングリコール、ピークトップ分子量(Mp) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

検量線次数：三次式

検出器：日本Waters社製 410 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 3.21

【0058】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法においては、上記共重合体によりポリカルボン酸系セメント分散剤を構成し、該セメント分散剤を使用する方法であることが好ましい。

上記セメント分散剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に加えて用いることができる。

上記セメント組成物としては、セメント、水、細骨材（砂等）、粗骨材（砂石等）を含む通常用いられるものが好適である。また、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石等の微粉末を添加したものであってもよい。より好ましくは、コンクリートに使用することであり、該コンクリートと上記セメント分散剤とを用いることにより、例えば、コンクリート二次製品を製造する形態が好

適である。このようなコンクリート二次製品を製造する方法は、本発明の好ましい実施形態である。

【0059】

上記コンクリートは、セメント、細骨材（砂等）、粗骨材（砂石等）を主成分とするものであるが、該セメントとしては、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）が好適であり、更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。また、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハIALミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0060】

上記コンクリートにおいては、その 1 m^3 あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比としては、単位水量 $100\sim 185\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $250\sim 800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比） $=0.1\sim 0.7$ とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量 $120\sim 175\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $270\sim 800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比） $=0.2\sim 0.65$ が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能である。このようなコンクリート二次製品は、高減水率領域、すなわち、水／セメント比（質量比） $=0.15\sim 0.5$ （好ましくは、 $0.15\sim 0.4$ ）といった水／セメント比の低い領域においても使用可能であり、更に、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれに

も有効である。

【0061】

上記コンクリートにおいて、上記セメント分散剤の配合割合としては、固形分換算でセメント質量の0.01～10.0質量%とすることが好ましい。このような添加量により、単位水量の低減、早期強度の増大、分散性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01%未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に10.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。配合割合の好適範囲としては、より好ましくは、0.02～5.0質量%であり、更に好ましくは、0.05～3.0質量%であり、特に好ましくは、0.1～2.0質量%である。

【0062】

上記セメント分散剤は、公知のセメント添加剤（材）と併用することができる。このようなセメント添加剤（材）としては、以下のものが挙げられる。なお、公知のセメント添加剤（材）を用いる場合、上記共重合体と公知のセメント添加剤（材）との配合質量比は、使用する公知のセメント添加剤（材）の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、それぞれ固形分換算の比率として、1～99/99～1が好ましく、5～95/95～5がより好ましく、10～90/90～10が更に好ましい。

【0063】

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、 β -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パ



ラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0064】

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又は、デキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0065】

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0 0 6 6】

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2 - エチルヘキシルエーテル、炭素数 1 2 ~ 1 4 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の (ポリ) オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の (ポリ) オキシアルキレン (アルキル) アリールエーテル類；2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシ - 2, 5 - ジオール、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の (ポリ) オキシアルキレンアルキル (アリール) エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ) オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の (ポリ) オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0 0 6 7】

(1 0) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、

アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

【0068】

(15) AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0069】

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオ

ン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0 0 7 0】

(1 7) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(1 8) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(1 9) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2 - メチルー 2, 4 - ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

(2 0) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0 0 7 1】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記セメント分散剤は、上述したセメント添加剤（材）の他に、例えば、コンクリート二次製品の分散性、早期強度等を向上させるものと併用させてもよい。

【0 0 7 2】

上記セメント分散剤を用いたセメント組成物における物性評価の指標としては、例えば、以下の貫入抵抗値指数、スランプ保持指数等を用いることができる。

上記貫入抵抗値指数は、2 0 ℃条件下での 7 時間後の貫入抵抗値である。貫入抵抗値は、試験片の面に垂直に作用する荷重に対する抵抗性を示す指標であり、例えば、以下のようにして測定することができる。

【0 0 7 3】

<モルタル試験材料>

貫入抵抗値指数測定に必要なモルタル試験片を得るためのモルタル調整は下記の材料を用いて行った。

ヨーロッパ規格セメント (CEM I 52.5) : 500 g

細骨材 (社団法人セメント協会製セメント強さ試験用標準砂 : JIS R 5201) : 1350 g

本発明のセメント分散剤又は比較セメント分散剤及び消泡剤 (NMB社製の商品名「MA404」を使用) を含むイオン交換水 : 200 g

【0074】

<モルタル調整方法>

ホバート型モルタルミキサー (型番N-50、ホバート社製) に、ヨーロッパ規格セメント 500 g 及び所定量 (後で述べる測定方法に従って測定したフロー値が 220 ± 10 mm の範囲になるために必要な添加量) のセメント分散剤を秤量してイオン交換水で希釈したもの 200 g を入れ、低速回転で 30 秒間混練した後、30 秒間かけて細骨材 1350 g を投入した。投入後、中速回転に変更し、更に、30 秒間混練し、回転を停止した。15 秒間で壁面に付着したセメントをかき落とし、回転停止してから 1 分 30 秒後に再度中速回転で混練を再開し、1 分間混練し、セメント組成物 (モルタル) を得た。

【0075】

<フロー値の測定方法>

JIS R 5201 に準じて行った。

<空気量の測定方法>

調整したモルタルの容積を 500 ml としたときの重量を測定し、用いた材料の比重から空気量を測定した。

【0076】

<貫入抵抗値測定用供試体の調整方法>

上記の方法で調整したモルタルを、プラスチック容器 (テラオカ社製 パックエース 250 cc) に 2 回に分けて入れ、1 回ごとにガラス棒で 10 回突付いた後、容器の底を手で軽く 10 回叩き、モルタル中の空気を抜いた。その後、蓋をして容器を密閉し、供試体とした。

<貫入抵抗値指数測定方法>

上記の方法で調整した供試体を 20℃ に保持してある恒温装置内に入れ、7 時間

静置した後、取り出し、JIS R 5201に規程されているビカー針装置を用いて、貫入抵抗値を測定した。測定は2回ずつ行い、平均値を貫入抵抗値指数とした。

【0077】

上記スランプ保持指数は、下記式(1)；

$$\text{スランプ保持指数 (\%)} = 100 \times (\text{30分後のモルタルフロー値}) / (\text{初期モルタルフロー値}) \quad (1)$$

により計算して求めることができる。

初期モルタルフロー値は、上述の測定方法に従って測定した。フロー値を測定した後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置し、同様の操作を繰り返し、モルタルフローの経時変化を測定した。なお、モルタルに添加するセメント分散剤の添加量（セメントに対する固形分の質量%）は、初期モルタルフロー値が 220 ± 10 mmの範囲となるために必要な添加量である。

【0078】

これら物性評価の指標の各数値は目的とする形態によって異なるが、例えば、工場においてコンクリート二次製品の製造に用いる場合には、貫入抵抗値指数が60 MPa以上かつスランプ保持指数が80%以上であることが好ましい。上記貫入抵抗値指数が60 MPa未満であるか、又は、スランプ保持指数が80%未満であると、硬化遅延を十分に抑制することができず、また、流動性を十分に向上させることができないため、早期に脱型して型枠の回転を増すという本発明の作用効果を十分に発揮することができず、生産性を十分に向上させることができないおそれがある。より好ましくは、貫入抵抗値指数が63 MPa以上かつスランプ保持指数が85%以上であり、更に好ましくは、貫入抵抗値指数が65 MPa以上かつスランプ保持指数が90%以上である。特に好ましくは、貫入抵抗値指数が70 MPa以上かつスランプ保持指数が95%以上である。

【0079】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法においては、30℃以上の温度条件下で養生させる工程を含むことが好ましい。

養生温度については、30℃以上250℃以下が好ましい。コンクリート全体が

該温度範囲になる必要はなく、コンクリートの一番温度の高い部分が、養生期間中上記温度範囲にあればよい。30℃より低温では、脱型するまでの時間が多くかかり、また250℃より高温では、コンクリート製品にひび割れ等が生じ、好ましくない。

【0080】

コンクリートを30℃以上で養生する方法にはいろいろあるが、例えば、打設したコンクリートの周囲を保温材で覆い、進行する水和熱によって昇温する方法、ボイラー等で発生させた蒸気を用いて常圧下加温加湿する常圧蒸気養生や圧力容器内で高温高压の飽和蒸気を用いて行うオートクレーブ養生等が挙げられる。

【0081】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法においてはまた、型枠の周囲を断熱材で覆って養生させる工程を含むことが好ましい。

また、本発明は更に、上記ポリカルボン酸系セメント分散剤を使用し、かつ型枠の周囲を断熱材で覆って養生することを特徴とする上記コンクリート二次製品の製造方法でもある。

上記断熱材は、公知の断熱材を使用することができる。例えば、コルク、綿、フェルト、発泡スチロール、発泡ウレタン等の有機系断熱材や、アスベスト、ガラスウール、スラグウール等の無機系断熱材等が挙げられる。

【0082】

また、上記の養生はコンクリートを型枠に流し込んだ後に、締め固め操作を経てから行ってもよい。締め固め方法にも種々の方法があるが、例えば、棒状の内部振動機、型枠又は型枠を置く台に取り付けた外部振動機等を用いて、コンクリートを締め固める「振動締め固め」、コンクリートを打ち込んだ型枠を遠心機にのせて回転させて締め固める「遠心力締め固め」や油圧装置等を用いてコンクリートに圧力をかけることによって締め固める「加圧締め固め」等の方法が挙げられる。

また上記の締め固め操作を経ないで、自己充填性のコンクリートである高流動コンクリートを型枠に流し込んでから、養生を行ってもよい。

【0083】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

【0084】

製造例 1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.03 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (PGM-23AE: 新中村化学社製、NK エステル AM-230G、エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 112.98 g、アクリル酸 (SA) 19.2 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS-Na) 2.82 g、水 33.38 g、30% 水酸化ナトリウム水溶液 0.37 g 及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 1.21 g を混合したモノマー水媒体液 168.75 g を 4 時間、並びにペルオキソ二硫酸アンモニウム 1.55 g を溶かした水溶液 30 g を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 17800 の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 1 を得た。

【0085】

製造例 2

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 99.92 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (PGM-23AE: 新中村化学社製、NK エステル AM-230G、エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 106.76 g、アクリル酸 (SA) 21.12 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS-Na) 7.12 g、水 33.32 g、30% 水酸化ナトリウム水溶液 0.43 g 及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 1.34 g を混合したモノマー水媒体液 168.75 g を 4 時間、並びにペルオキソ二硫酸アンモニウム 1.

55 g を溶かした水溶液 30 g を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 15300 の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 2 を得た。

【0086】

製造例 3

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 149.57 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (PGM-100AE: エチレンオキシドの平均付加モル数 100 個) 52.22 g、アクリル酸 (SA) 4.7 g、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウム (HAPS) 3.07 g、水 60 g、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.43 g を混合したモノマー水媒体液 120.43 g を 4 時間、並びにペルオキソ二硫酸アンモニウム 0.69 g を溶かした水溶液 30 g を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 47100 の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 3 を得た。

【0087】

比較製造例 1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 99.97 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (PGM-23AE: エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 113.3 g、アクリル酸 (SA) 21.7 g、水 33.35 g、30% 水酸化ナトリウム水溶液 0.4 g 及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 1.29 g を混合したモノマー水媒体液 168.75 g を 4 時間、並びにペルオキソ二硫酸アンモニウム 1.55 g を溶かした水溶液 30 g を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化

ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 19000 の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 1 を得た。

【0088】

比較製造例 2

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 149.5 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (PGM-100AE: エチレンオキシドの平均付加モル数 100 個) 55.29 g、アクリル酸 (SA) 4.71 g、水 60 g、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.49 g を混合したモノマー水媒体液 120.49 g を 4 時間、並びにペルオキソ二硫酸アンモニウム 0.69 g を溶かした水溶液 30 g を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 46500 の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 2 を得た。

【0089】

製造例 1～3 及び比較製造例 1～2 で得たセメント分散剤の組成を以下の表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

	エステル	酸	スルホン酸	組成(重量%)			分子量
				エステル	酸	スルホン酸	
製造例 1	PGM-23AE	SA	AMPS-Na	80	18	2	17800
製造例 2	PGM-23AE	SA	AMPS-Na	75	20	5	15300
製造例 3	PGM-100AE	SA	HAPS	85	10	5	47100
比較製造例 1	PGM-23AE	SA	-	80	20	-	19000
比較製造例 2	PGM-100AE	SA	-	90	10	-	46500

【0091】

物性評価

本発明のセメント分散剤 1～3、及び、比較のために比較セメント分散剤 1～2

をそれぞれ添加したモルタルを調整し、貫入抵抗値及びフロー値を測定した。試験に使用した材料及びモルタル配合は以下の通りである。

ヨーロッパ規格セメント (CEM I 52.5) : 500 g

細骨材 (社団法人セメント協会製セメント強さ試験用標準砂 : JIS R 5201) : 1350 g

本発明のセメント分散剤又は比較セメント分散剤及び消泡剤 (NMB社製の商品名「MA404」を使用) を含むイオン交換水 : 200 g

各セメント分散剤の添加量 (セメントに対する固形分の質量%) は表2に示す。

【0092】

【表2】

	分散剤	添加量	フロー (mm)	貫入抵抗値(MPa)				養生方法
				3.5h	5h	6h	7h	
実施例1	セメント分散剤1	0.22	222	-	10.8	-	63.5	A
実施例2	セメント分散剤1	0.22	222	67.3	-	-	-	B
実施例3	セメント分散剤1	0.22	222	-	28.9	-	-	C
実施例4	セメント分散剤2	0.23	210	-	13	-	70.5	A
実施例5	セメント分散剤2	0.23	210	>82.7	-	-	-	B
実施例6	セメント分散剤2	0.23	210	-	44.7	-	-	C
実施例7	セメント分散剤3	0.35	212	-	9.5	28.6	70.9	A
実施例8	セメント分散剤3	0.35	212	66.7	-	-	-	B
実施例9	セメント分散剤3	0.35	212	-	35	-	-	C
比較例1	比較セメント分散剤1	0.22	230	-	10.2	-	58.7	A
比較例2	比較セメント分散剤2	0.35	218	-	9.1	26.2	64.6	A

【0093】

上記表中、フロー (mm) は、モルタルの混練直後のフロー値、すなわち0分後のフロー値である。また、上記表中、A、B及びCについては、後述の養生方法を示す。

【0094】

貫入抵抗値は、上記の<貫入抵抗値指数測定方法>で述べた方法で測定した。

貫入抵抗値測定用供試体を養生する方法は以下の3種類の方法で行った。

A: モルタルをプラスチック容器に充填し、20℃に保持してある恒温装置内で静置。

B：モルタルをプラスチック容器に充填し、40℃に保った水浴中で静置。

C：モルタルをガラス容器に充填し、周りを発泡スチロールで断熱し、20℃の室内で静置。

貫入抵抗値の測定は、

Aでは、5時間後、6時間後、7時間後に行った。

Bでは、3時間半後、Cでは、5時間後に行った。

【0095】

実施例1～3では、本発明のセメント分散剤1を、実施例4～6では、本発明のセメント分散剤2を、実施例7～9では、本発明のセメント分散剤3を、比較例1では、比較セメント分散剤1を、比較例2では、比較セメント分散剤2を用いて試験を行った。各実験での養生方法は、表2に記載されている通りである。

【0096】

それぞれの結果を表2に示す。

表2より、本発明のセメント分散剤1の貫入抵抗値指数は63.5MPa、セメント分散剤2の貫入抵抗値指数は70.5MPa、セメント分散剤3の貫入抵抗値指数は70.9MPaであることが分かる。

また、表2の結果より、供試体を加熱したり（養生方法B）、周囲を断熱したり（養生方法C）することで、何も工夫しない場合（養生方法A）よりも、短い時間で高い貫入抵抗値を示すことが明らかである。すなわち、本発明のポリカルボン酸系セメント分散剤を用いて、30℃以上の温度条件下で養生したり、型枠の周囲を断熱材で覆って養生させたりすることで、脱型可能な強度を得るまでの時間を短縮することができ、型枠の回転を早め、生産性を向上することになる。

【0097】

実施例7については、0分後、15分後、30分後、45分後、60分後のフロー値（mm）を測定した。結果を表3に示す。また、初期モルタルフロー値及び30分後のモルタルフロー値より、下記式（1）；

$$\text{スランプ保持指数（\%）} = 100 \times \left(\frac{\text{30分後のモルタルフロー値}}{\text{初期モルタルフロー値}} \right) \quad (1)$$

を用いて、スランプ保持指数を求めた結果、108.5％であった。

【 0 0 9 8 】

【表 3】

	フロー(mm)
0分後	212
15分後	247
30分後	230
45分後	197
60分後	169

【 0 0 9 9 】

【発明の効果】

本発明のコンクリート二次製品の製造方法は、上述の構成よりなるので、高い分散性を発揮することが可能であり、しかも、早期に脱型することにより、型枠の回転が増し、生産性を向上することができ、例えば、基本性能に優れた土木・建築構造物等の構築において作業効率等を改善することができるコンクリート二次製品を製造することができる方法である。

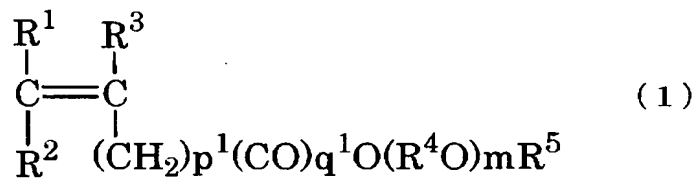
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い分散性を発揮することが可能であり、しかも、早期に脱型することにより、型枠の回転が増し、生産性を向上することができるコンクリート二次製品を製造する方法を提供する。

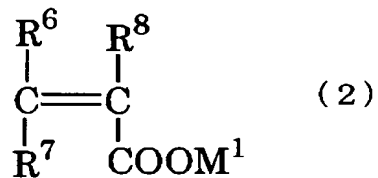
【解決手段】 下記一般式（１）；

【化１】



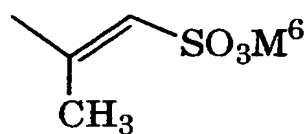
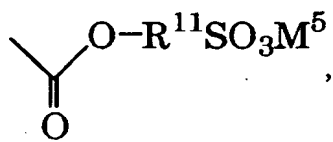
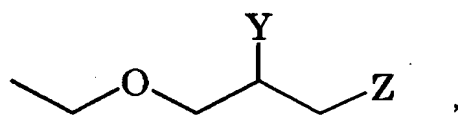
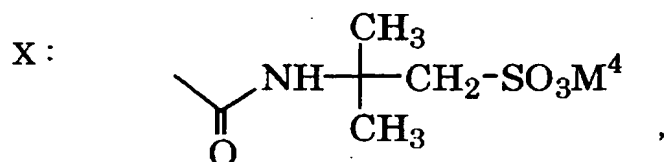
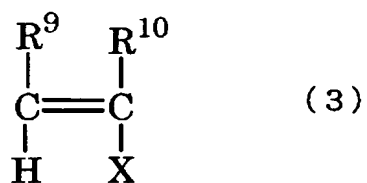
で表される単量体（I）と、下記一般式（２）；

【化２】



で表される単量体（II）と、下記一般式（３）；

【化3】



で表される単量体 (III) とを含有する単量体成分を用いて導かれた共重合体であって、全単量体成分に占める該単量体 (III) の質量割合が 0.1 質量%以上 35 質量%以下である共重合体を使用するコンクリート二次製品の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 0 7 4 0
受付番号	5 0 3 0 0 6 2 3 8 8 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月15日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 0 7 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社日本触媒